

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012095184 **Image available**
WPI Acc No: 1998-512095/199844
XRAM Acc No: C98-154178
XRPX Acc No: N98-399808

Secondary battery for portable electronic devices - has cathode which uses intermetallic compound with any one of metallic elements chosen from aluminium, germanium, lead, silicon, tin, zinc and semimetals as its active material

Patent Assignee: ASAH KASEI KOGYO KK (ASAH)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10223221	A	19980821	JP 9726637	A	19970210	199844 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9726637 A 19970210

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10223221	A	9	H01M-004/38	

Abstract (Basic): JP 10223221 A

The battery has a cathode (1) and an anode (3) whose active material occludes and releases lithium ion. An intermetallic compound with one or more kinds of element is used as the cathode active material. The elements are chosen from Al, Ge, Pb, Si, Zn, Sn and other metals or a semimetal.

ADVANTAGE - Increases discharge capacitance of cathode. Offers cathode with excellent cycle characteristic. Provides battery with high volume and energy density.

Dwg.1/3

Title Terms: SECONDARY; BATTERY; PORTABLE; ELECTRONIC; DEVICE; CATHODE;
INTERMETALLIC; COMPOUND; ONE; METALLIC; ELEMENT; CHOICE; ALUMINIUM;
GERMANIUM; LEAD; SILICON; TIN; ZINC; ACTIVE; MATERIAL

Derwent Class: L03; X16

International Patent Class (Main): H01M-004/38

International Patent Class (Additional): H01M-010/40

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-E01B5

Manual Codes (EPI/S-X): X16-B01F1; X16-E01C

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223221

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/38

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-26637

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月10日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 三宅 直人

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 森 吉彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、高エネルギー密度を有する二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、Al、Ge、Pb、Si、Sn、Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を負極活物質に用いた二次電池であり、特に前記負極活物質が低結晶性又は非晶質である二次電池である。

【効果】 炭素負極を用いた二次電池よりも遥かに高容量、高エネルギー密度であり、かつ合金負極を用いた二次電池よりもサイクル特性が優れている二次電池が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、Al、Ge、Pb、Si、Sn、Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を用いる事を特徴とする二次電池。

【請求項2】 負極活物質に用いる前記金属間化合物が低結晶性である事を特徴とする、請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 負極活物質に用いる前記金属間化合物が非晶質である事を特徴とする、請求項1記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムを吸蔵、放出する活物質を有する正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型、軽量かつ高エネルギー密度である事が望まれている。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケル-カドミウム電池が用いられてきたが、両者とも小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水電解液二次電池が注目され、リチウムを負極に用いた非水電解液二次電池の研究開発が盛んに行われている。この電池は高エネルギー密度を有し、自己放電も少なく、軽量という優れた特徴を有するものである。しかし、この非水電解液二次電池では、充放電サイクルの進行に伴い、充放電時にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、正極に到達して内部短絡に至る可能性が高くなる欠点があり、実用化への大きな障害となっている。

【0003】そこで、リチウムをインターカレート又はドーピングする炭素材料を負極活物質（以下、炭素負極という）に用いた種々の非水電解液二次電池が提案された。炭素材料については、インターカレーションを利用したものとして、黒鉛層間化合物を負極として用いることが、例えば特開昭59-143280号公報に記載されている。また、ドーピング現象を利用した負極材料として、樹脂焼成体やコークス等の炭素質材料を用いることが、特開昭58-35881号公報、特開昭58-209864号公報、特開昭59-173979号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭63-13282号公報、特開平2-66856号公報などに記載され

ている。実際に、黒鉛や難黒鉛化炭素を負極活物質に用いた二次電池が実用化されている。

【0004】また、Al、Ge、Si、Sn、Zn、Pbなどの金属又は半金属は、リチウムと合金化する事が公知化されており、これらの合金化された負極活物質（以下、合金負極という）に用いた二次電池が検討されている。このような二次電池は、高容量かつ高エネルギー密度であり、炭素負極よりも多くのリチウムイオンを吸蔵、放出できるため、炭素負極を用いた場合に比べると、高容量かつ高エネルギー密度な二次電池を得ることができるが、サイクル特性が悪いため実用化に至っていない。

【0005】最近では、炭素負極よりも高容量、かつサイクル寿命が長い二次電池の開発が試みられており、負極材料として鉄珪化物、ニッケル珪化物、マンガン珪化物を用いたものが開示されている（特開平5-159780号公報、特開平8-153517号公報、特開平8-153538号公報）。また、 Mg_2Ge や $NiSi_2$ などの CaF_2 型構造金属間化合物が負極材料として高容量である事が、第36回電池討論会にて公知化されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、携帯型電子機器の高性能化や小型化は今後も続くと考えられ、二次電池の更なる高容量化、高エネルギー密度化が望まれている。そこで本発明の目的は、従来知られているリチウム、或いはリチウムと合金化する金属又は半金属を負極活物質に用いた二次電池と同等の容量及びエネルギー密度を有し、かつ従来の炭素材料を負極活物質に用いた二次電池と同等のサイクル特性を有する優れた二次電池を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は前記課題を解決するためになされたものである。即ち、本発明は、リチウムを吸蔵、放出することのできる活物質を用いた正極、負極、及びリチウムイオン移動媒体を有する二次電池において、負極活物質として、Al、Ge、Pb、Si、Sn、Znの元素群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素と上記元素群以外の金属ないしは半金属との金属間化合物を用いる事を特徴とする二次電池、及び負極活物質に用いる前記金属間化合物が低結晶性である事を特徴とする二次電池、及び負極活物質に用いる前記金属間化合物が非晶質である事を特徴とする二次電池を提案するものである。

【0008】本発明の二次電池は、従来の合金負極を用いた二次電池よりもサイクル特性が遥かに優れ、また炭素負極よりも容量、エネルギー密度に優れており、これら両者の長所を有しているのである。この理由としては、合金負極では繰り返して充放電した時に活物質の微結晶化、微粉化がみられるが、本発明の二次電池では、

Al, Ge, Si, Sn, Zn, Pbなどリチウムと合金化する元素の周りにリチウムと合金化しにくい他の元素が存在する事で、上記のような微結晶化、微粉化が抑制されている事によると推察している。リチウムと合金化しにくい元素としては、B, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V, Wなどが挙げられる。

【0009】また、本発明に用いる金属間化合物は低結晶性ないしは非晶質である事がより望ましい。低結晶性とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、最も強度の強いピークの半値幅が、 2θ 値で 0.6° 以上である事を言う。また、ここで言う非晶質とは、CuK α 線を用いたX線回折法で、 2θ 値で 20° から 40° に頂点を有するブロードな散乱帯を有するものであり、結晶性のピークを有してもよい。低結晶性又は非晶質である金属間化合物を用いる事で、繰返し充放電に伴う活物質の微結晶化及び、又は微粉化がほとんど起きないため、サイクル特性をさらに向上させることができる。

【0010】本発明の二次電池の基本構成要素としては、リチウムを吸蔵、放出できる活物質からなる負極と正極、及びリチウムイオン移動媒体が挙げられる。本発明の二次電池に用いる負極活物質である金属間化合物を具体的に例示するが、特に限定はされない。Alを含有するものとしては、AlAs, Al₂Au, AlAu₂Mn, Al₂Ca, Al₂Ce, β -AlCo, γ' -AlCo₃, AlCr₂, θ -Al₂Cu, AlCu₂Mn, Al₃Er, AlFe, AlFe₃, Al₃Ho, Al₂La, Al₃Mg₄, Al₈Mg₅, AlMo₃, AlNb₃, AlNd, β -AlNi, γ' -AlNi₃, AlNi₂Ti, Al₂Np, Al₃Np, AlP, AlPd, Al₂Pt, Al₂Pu, AlSb, AlSc, AlTh₂, Al₂Th, Al₂U, Al₃U, Al₂Y, Al₃Yb, AlZr₃, Al₂Zrなどが挙げられる。

【0011】Geを含有するものとしては、As₃GeLi₅, CoFeGe, CoGeMn, FeGe₂, Fe_{1.7}Ge, FeGeMn, FeGeNi, GeLi₅P₃, GeMg₂, GeMnNi, GeMo₃, β' -Ge₂Mo, GeNb₃, GeNi_{1.70}, GeNi₃, Ge₃Pu, Ge₃U, GeV₃などが挙げられる。Pbを含有するものとしては、AuPb₂, Au₂Pb, CaPb₃, IrPb, KPb₂, LaPb₃, β -LiPb, Mg₂Pb, PbPd₃, Pb₂Pd, Pb₂Pd₃, Pb₃Pr, PbPt, PbPu₃, Pb₂Rh, Pb₃U, PbV₃などが挙げられる。Siを含有するものとしては、As₃Li₅Si, BeSiZr, CoSi₂, β -Cr₃Si, Cu₃Mg₂Si, Fe₃Si, Li₅P₃Si, Mg₂Si, MoSi₂, Nb₃Si, NiSi₂, θ -Ni₂Si, β -Ni₃Si, ReSi₂, α -RuSi, SiTa₂, Si₂Th, Si₂U, β -Si₂U, Si₃U, SiV₃, Si₂W, SiZr₂などが挙げられる。

【0012】Snを含有するものとしては、AsSn, AuSn, CaSn₃, CeSn₃, CoCu₂Sn, Co₂MnSn, CoNiSn, CoSn₂, Co₃Sn₂, CrCu₂Sn, (Cr, Ni)Cu₂Sn, Cu₂FeSn, CuMgSn, Cu₂MnSn, Cu₄MnSn, (Cu, Ni)₃Sn, Cu₂NiSn, CuSn, FeSn₂, IrSn, IrSn₂, LaSn₃, MgNi₂Sn, Mg₂Sn, MnNi₂Sn, MnSn₂, Mn₂Sn, Mo₃Sn, Nb₃Sn, NdSn₃, NiSn, Ni₃Sn₂, PdSn, Pd₃Sn, Pd₃Sn₂, PrSn₃, PtSn, PtSn₂, Pt₃Sn, PuSn₃, RhSn, Rh₃Sn₂, RuSn₂, SbSn, SnTi₂, Sn₃U, SnV₃などが挙げられる。

【0013】Znを含有するものとしては、AgAsZn, β -AgZn, AsLiZn, AsNaZn, β -AuZn, CeZn, β' -CuZn, EuZn, LaZn, LiPZn, MgNiZn, MgZn₂, PrZn, Pt₃Zn, PuZn₂, Th₂Zn, TiZn₂, TiZn₃, Zn₂Zrなどが挙げられる。本発明の二次電池に用いる金属間化合物の組成は、金属間化合物を粉末のまま蛍光X線分析する、又は濃塩酸、熱濃硫酸、濃硝酸、王水などで粉末を溶解した水溶液をICP分析や原子吸光分析する事などにより同定できる。また、上記金属間化合物の組成にはないBやCなどの他元素、又は他の化合物を10wt%未満であれば含有していてもよい。

【0014】本発明の二次電池に用いる金属間化合物は、各純元素を所定量秤量し混合した粉末又は粒状物を、アルゴンや窒素などの不活性ガス雰囲気下で、電気炉又は高周波誘導加熱装置又はアーク溶解炉などで、融点以上沸点以下の温度まで加熱し溶解させ、その後固化させる事により得られる。その他に、還元拡散法を用いる事で、各酸化物から得ることもできる。また、低結晶性又は非晶質にしたい場合は、前記のように作製した結晶性の金属間化合物を高周波誘導加熱装置やプラズマジェット装置、赤外集中加熱装置などで熔融させ、公知の超急冷法を用いる。超急冷法としては、セラミックスプロセッシング(技報堂出版 1987)218-219頁記載のgun法、Hammer-Anvil法、slap法、ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、ディスク式アトマイズ法、プラズマスプレー法、遠心急冷法、片ロール法、双ロール法、melt drag法などがある。特に片ロール法や双ロール法のような液体ロール急冷法では $10^5 \sim 10^6 \text{K/sec}$ 、ガスアトマイズ法では $10^4 \sim 10^5 \text{K/sec}$ の冷却速度が得られ、本発明の非晶質金属間化合物を容易に得ることができる。スパッタ法により薄膜状の非晶質金属間化合物を得ることも可能である。また、結晶性の金属間化合物をボールミルなどで機械的破壊を行う、または各純元素からの機械的合金化によっても低結晶性又は非晶質な金属間化合物の

作製が可能である。

【0015】以上のような方法で得られた、板状インゴット又は球状、フレーク状の粉末又はリボン状などの形態を有する金属間化合物を、公知の粉碎、分級、混合方法を用いる事により、微粉末状にし粒度分布を調整する。平均粒径としては、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である事が好ましい。本発明の二次電池に用いる電極は、電極集電体上に電極合剤層が形成されたものを用いる。このような電極は、前記金属間化合物と結着剤、必要に応じて導電フィラーを混合した電極合剤を溶剤に分散させることにより得られた電極合剤スラリーを電極集電体に塗工し、その後乾燥して得る。また必要に応じて、ローラープレスを行う。

【0016】本発明の負極に用いる集電体としては特に限定されないが、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10\sim100\mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンやフッ素ゴムなどが望ましいが、特に制限されない。

【0017】また、活物質の電気抵抗が高い時は、導電性を上げるために導電フィラーを添加する事がある。導電フィラーとしては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料や、Cu、Fe、Tiなどの金属粉末を用いる。本発明の負極と組み合わされる正極の活物質としては、化学組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$ (Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属から選ばれる少なくとも1種を表し、Nは非遷移金属の少なくとも1種を表わし、 x, y, z は各々 $0.05 < x < 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0 \leq z < 0.10$)で表わされるリチウム含有金属酸化物を用いることができる。これらは電位が高く、電池として高電圧が得られ、またサイクル性が良好である。上記のMとしては、Co、Ni、Mnの単独、及びCo/Ni、Mn/Cr、Mn/Feの複合が特に好ましい。上記のNとしては、非遷移金属であれば特に制限はないが、Al、In、Snが好ましい。また、 $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)で表わされる金属酸化物も用いる事ができる。負極活物質がリチウムを含有している場合には、 TiS_2 、 TiS_3 、 MoS_3 、 FeS_2 などの金属硫化物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MoO_3 などの金属酸化物を使用する事も可能である。

【0018】正極の集電体としては、Al、Cu、Ni、ステンレススチールなどの $10\sim100\mu\text{m}$ 程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる事ができるが、リチウム含有遷移金属酸化物のような4V級の電位を有する活物質を用いる場合には、Al製の金属製箔又は網を用

いる事が好ましい。本発明に用いられるリチウムイオン媒体としては、例えばリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液や、リチウム塩を高分子マトリックスに分散させた固体、或いはリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。前記有機溶媒は、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの直鎖カーボネートが必須成分として含有している事が望ましい。その他エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを含有していてもよい。これらの代表例としては、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiI 、 LiP 、 LiC_1 、 LiBr 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ などがあげられる。また、前記高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジバート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、及びその前駆体などを用いることができる。

【0019】また、正極と負極の間に、短絡防止のためのセパレータを設ける事ができる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの単独の微多孔膜、或はそれらを貼り合わせた膜や、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの不織布も単独で、或は上記微多孔膜と貼り合わせた膜を使用できる。

【0020】本発明の二次電池のその他構成要素として、端子、絶縁板、金属缶等の部品が用いられる事がある。また、本発明を図1に示すような電池缶として使用する場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチール、鉄、アルミニウムなどを用いる。電池の構造としては、特に限定されないが、正極、負極とセパレータを単層又は復層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極とセパレータをロール状に巻いた、図1に示す円筒状や、角形状電池などの形態が挙げられる。

【0021】

含有する金属間化合物を活性物質に用いた負極は、炭素負極に比べ放電容量が遥かに高く、また合金負極に比べるとサイクル特性が優れている。従って、本発明の二次電池は、炭素負極を用いた現状の二次電池よりも遥かに高容量、高エネルギー密度であり、かつ合金負極を用いた二次電池よりも良好なサイクル特性を有している。また、低結晶性又は非晶質な金属間化合物を負極活性物質に用いる事でより良好なサイクル特性を得る事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。

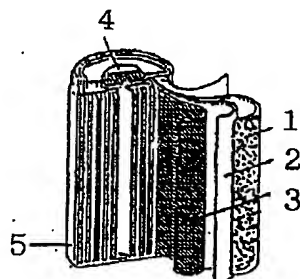
【図2】高結晶性金属間化合物 GeMg_2 のX線回折の結果である。

【図3】低結晶性金属間化合物 GeMg_2 のX線回折の結果である。

【符号の説明】

- 1…負極
- 2…セパレータ
- 3…正極
- 4…正極端子
- 5…電池容器（負極端子）

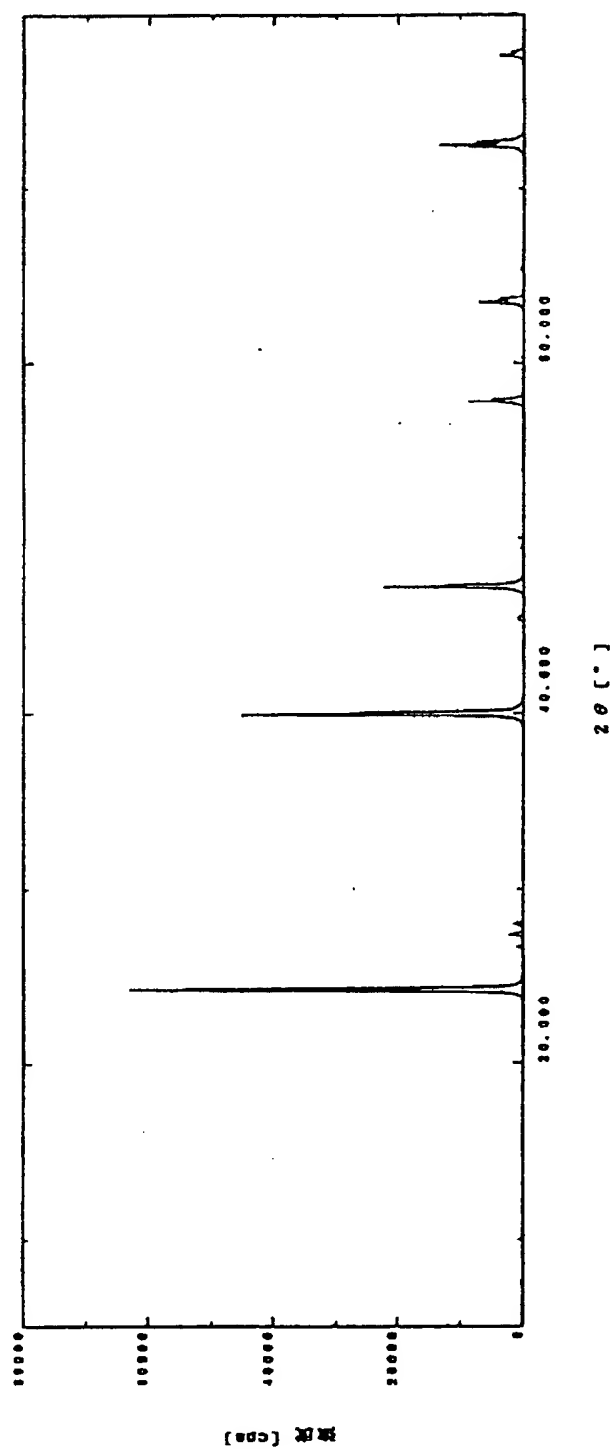
【図1】



(8)

特開平10-223221

【図2】



【図3】

